


CVD DEVICE WITH CLEANING MECHANISM USING FLUORINE GAS AND METHOD OF CLEANING CVD DEVICE WITH FLUORINE GAS**Publication number:** JP2004039740**Publication date:** 2004-02-05**Inventor:** BEPPU TATSURO; SAKAI KATSUO; OKURA SEIJI; SAKAMURA SHOJI; ABE KAORU; MURATA HITOSHI; WANI ETSUO; KAMEDA KENJI; MITSUI YUUKI; OHIRA YUTAKA; YONEMURA TAIJUKE; SEKIYA AKIRA**Applicant:** RES INST INNOVATIVE TECH EARTH; NAT INST OF ADV IND & TECHNOL**Classification:****- international:** C23C16/44; C23C16/44; (IPC1-7): H01L21/31; C23C16/44; H01L21/3065**- european:** C23C16/44A6**Application number:** JP20020192311 20020701**Priority number(s):** JP20020192311 20020701**Also published as** EP1542264 (A1)
WO2004003983 (A)
US2005252451 (A1)
CN1565046 (A)

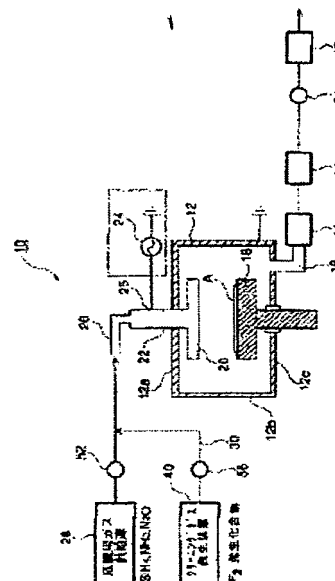
Report a data error here

Abstract of JP2004039740

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of cleaning CVD device by which by-products, such as SiO_2 , Si_3N_4 , etc., adhering to or depositing on the internal wall of a reaction chamber, electrodes, etc., can be removed efficiently at the time of film forming and an unfavorable influence, such as the global warming effect etc., upon the environment can be reduced by suppressing the discharge of discharged cleaning gas to an extremely small amount and, in addition, a cost can be reduced.

SOLUTION: After a film is formed on a substrate by means of the CVD device by producing a fluorine gas component and other components by making a fluorine compound act by imparting energy to the fluorine compound and refining the produced fluorine gas component after separating the fluorine gas component from the other components, the by-products adhering to the internal wall of the reaction chamber are removed by generating plasma from the separated and refined fluorine gas component.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成する C V D 装置であって、

フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するエネルギー印加装置と、

前記エネルギー印加装置によって生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するフッ素ガス濃縮・分離精製装置とを備えるフッ素ガス発生装置を備え、

前記 C V D 装置によって基板の成膜処理を行なった後に、前記フッ素ガス発生装置から分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するように構成されていることを特徴とするクリーニング機構を備えた C V D 装置。 10

【請求項 2】

前記エネルギー印加装置が、前記フッ素化合物を加熱することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するように構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。

【請求項 3】

前記エネルギー印加装置が、前記フッ素化合物にプラズマを印加することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するように構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。 20

【請求項 4】

前記エネルギー印加装置が、前記フッ素化合物を触媒によって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するように構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。

【請求項 5】

前記フッ素ガス濃縮・分離精製装置が、冷却による沸点の差を利用して、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するように構成されていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。

【請求項 6】

前記フッ素化合物が、窒素を含むフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。 30

【請求項 7】

前記フッ素化合物が、塩素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。

【請求項 8】

前記フッ素化合物が、ヨウ素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。

【請求項 9】

前記フッ素化合物が、硫黄を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。 40

【請求項 10】

前記フッ素化合物が、炭素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のクリーニング機構を備えた C V D 装置。

【請求項 11】

反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成する C V D 装置のクリーニング方法であって、

フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記無機系のフッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成し、

前記生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分 50

を分離精製して、

前記 C V D 装置によって基板の成膜処理を行なった後に、前記分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去することを特徴とする C V D 装置のクリーニング方法。

【請求項 1 2】

前記フッ素化合物を加熱することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成することを特徴とする請求項 1 1 に記載の C V D 装置のクリーニング方法。

【請求項 1 3】

前記フッ素化合物にプラズマを印加することによって、前記フッ素化合物を反応させて、
フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成することを特徴とする請求項 1 1 に記載の C V D 装置のクリーニング方法。 10

【請求項 1 4】

前記フッ素化合物を触媒によって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成することを特徴とする請求項 1 1 に記載の C V D 装置のクリーニング方法。

【請求項 1 5】

冷却による沸点の差を利用して、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するように構成されていることを特徴とする請求項 1 1 から 1 4 のいずれかに記載の C V D 装置のクリーニング方法。 20

【請求項 1 6】

前記フッ素化合物が、窒素を含むフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 1 から 1 5 のいずれかに記載の C V D 装置のクリーニング方法。

【請求項 1 7】

前記フッ素化合物が、塩素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 1 から 1 5 のいずれかに記載の C V D 装置のクリーニング方法。

【請求項 1 8】

前記フッ素化合物が、ヨウ素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 1 から 1 5 のいずれかに記載の C V D 装置のクリーニング方法。

【請求項 1 9】

前記フッ素化合物が、硫黄を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 1 から 1 5 のいずれかに記載の C V D 装置のクリーニング方法。 30

【請求項 2 0】

前記フッ素化合物が、炭素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする請求項 1 1 から 1 5 のいずれかに記載の C V D 装置のクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウェハなどの半導体用基材の表面に均一で高品質の酸化シリコン (SiO_2)、窒化シリコン (Si_3N_4 など) などの薄膜を形成する化学気相蒸着 (C V D (c h e m i c a l v a p o r d e p o s i t i o n)) 装置に関する。 40
より詳細には、薄膜形成処理後の反応チャンバーの内壁などに付着した副生成物を除去するためのクリーニングを実施することのできる C V D 装置、およびそれを用いた C V D 装置のクリーニング方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、酸化シリコン (SiO_2)、窒化シリコン (Si_3N_4 など) などの薄膜は、薄膜トランジスタなどの半導体素子、光電変換素子などに広範に用いられている。このような酸化シリコン、窒化シリコンなどの薄膜を形成する方法には主に次の 3 種類が用いられている。 50

(1) スパッタ、真空蒸着等の物理的气相成膜法

すなわち、固体の薄膜材料を物理的手法である原子あるいは原子団にし、被成膜面上に堆積させて薄膜を形成する方法

(2) 熱CVD法

すなわち、気体の薄膜材料を高温にすることにより、化学反応を起こさせて薄膜を形成する方法

(3) プラズマCVD法

すなわち、気体の薄膜材料をプラズマ化させることで化学反応を起こさせて薄膜を形成する方法

特に、(3)のプラズマCVD法(plasma enhanced chemical vapour deposition)が、緻密で均一な薄膜を効率的に形成することができるために広範に用いられるようになっている。

【0003】

このプラズマCVD法に用いるプラズマCVD装置100は、一般的には、図7に示したように構成されている。

すなわち、プラズマCVD装置100は、減圧に維持された反応チャンバー102を備えており、反応チャンバー102内に一定間隔離間して対向するように上部電極104と下部電極106が配置されている。この上部電極104には、図示しない成膜用ガス源に接続された成膜用ガス供給経路108が接続され、上部電極104を介して、成膜用ガスを反応チャンバー102内に供給するように構成されている。

【0004】

また、反応チャンバー102には、上部電極104の近傍に、高周波を印加する高周波印加装置110が接続されている。さらに、反応チャンバー102には、ポンプ112を介して排気ガスを排気する排気経路114が接続されている。このように構成されるプラズマCVD装置100では、例えば、酸化シリコン(SiO_2)を成膜する際には、モノシラン(SiH_4)、 N_2O 、 N_2 、 O_2 、 Ar 等を、窒化シリコン(Si_3N_4)などを成膜する際には、モノシラン(SiH_4)、 NH_3 、 N_2 、 O_2 、 Ar 等を、成膜用ガス供給経路108、上部電極104を介して、例えば、130Paの減圧状態に維持された反応チャンバー102内に導入される。この際、高周波印加装置110を介して、反応チャンバー102内に対向して配置された電極104、106間に、例えば、13.56MHzの高周波電力を印加して、高周波電界を発生させて、この電界内で電子を成膜用ガスの中性分子に衝突させて、高周波プラズマを形成して成膜用ガスがイオンやラジカルに分解される。そして、イオンやラジカル作用によって、一方の電極(下部電極106)に設置されたシリコンウェハなどの半導体製品Wの表面にシリコン薄膜を形成するように構成されている。

【0005】

ところで、このようなプラズマCVD装置100では、成膜工程の際に、反応チャンバー102内の放電によって、成膜すべき半導体製品W以外の反応チャンバー102の内壁、電極などの表面にも、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの薄膜材料が付着、堆積して副生成物が形成される。この副生成物が、一定の厚さまで成長すると自重や応力などによって剥離して、これが成膜工程の際に、異物として、半導体製品への微粒子の混入、汚染の原因となり、高品質な薄膜製造ができず、半導体回路の断線や短絡の原因となり、また、歩留まりなども低下するおそれがあった。

【0006】

このため、従来より、プラズマCVD装置100では、成膜工程が終了した後に、このような副生成物を随時除去するために、例えば、 CF_4 、 C_2F_6 、 COF_2 などの含フッ素化合物と、必要に応じ O_2 などを加えたクリーニングガスを用いて、副生成物を除去することが行われている。

すなわち、このようなクリーニングガスを用いた従来のプラズマCVD装置100のクリーニング方法では、図7に示したように、成膜工程が終了した後に、成膜時の成膜用ガス

の代わりに、 CF_4 、 C_2F_6 、 COF_2 などの含フッ素化合物からなるクリーニングガスを、 O_2 および/またはArなどのガスに同伴させて、成膜用ガス供給経路108、上部電極104を介して、減圧状態に維持された反応チャンバー102内に導入される。成膜時と同様に、高周波印加装置110を介して、反応チャンバー102内に対向して配置された電極104、106間に高周波電力を印加して、高周波電界を発生させて、この電界内で電子をクリーニングガスの中性分子に衝突させて、高周波プラズマを形成してクリーニングガスがイオンやラジカルに分解される。そして、イオンやラジカルが、反応チャンバー102の内壁、電極などの表面に付着、堆積した SiO_2 、 Si 、 N_4 などの副生成物と反応して、 SiF_4 として副生成物をガス化することによって、ポンプ112により排気ガスとともに排気経路114を介して、反応チャンバー102の外部に排出されるようになっている。 10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、これらのクリーニングガスとして用いる CF_4 、 C_2F_6 などの含フッ素化合物は、大気中で寿命の長い安定な化合物であり、また、クリーニング後の排ガス処理が困難で、その処理コストが高いという問題点があった。また、地球温暖化係数（積分期間100年値）が、 CF_4 は6500、 C_2F_6 は9200、 SF_6 は23900と極めて大きく、環境への悪影響が懸念される。

【0008】

また、排気経路114を介して、反応チャンバー102の外部に排出されるガス排出割合が、例えば、 C_2F_6 の場合にあっては約60%と高く、地球温暖化に影響を与えることになるとともに、解離効率が低く、クリーニング能力も低いのが現状である。 20

また、通常、プラズマクリーニングの際には、クリーニングガスとともに、酸素、アルゴン等の適量の添加ガスを混合して用いている。

【0009】

ところで、クリーニングガスと添加ガスとの混合ガス系において、ガス総流量一定の条件下に、クリーニングガスの含有濃度を高めてゆくと、エッチング速度が上昇する傾向がある。しかしながら、クリーニングガスが一定濃度を超えるとプラズマの発生の不安定化、エッチング速度の鈍化、低下が起こったり、クリーニング均一性が悪化したりするなどの問題がある。特に、クリーニングガスを100%の濃度で用いると、プラズマの発生の不安定化、エッチング速度の鈍化、低下や、クリーニング均一性の悪化がより顕著となる傾向があり、実用性に欠けるという問題がある。 30

【0010】

このため、クリーニングガスの濃度をエッチング速度－クリーニングガス濃度曲線のピークの濃度または、それら以下の低濃度に希釈して使用する必要があり、希釈化に伴うエッチング速度の低下を抑えるためにクリーニング時のチャンバー圧を高める、もしくはガス流量を増加させて、クリーニング条件の最適化がなされている。しかしながら、このように、クリーニング時のチャンバー圧を高める、もしくはガス流量を増加させると、プラズマの発生が安定しなくなり、クリーニング均一性が損なわれ、効率的なクリーニングが行えないことになる。 40

【0011】

このため、本発明者等が鋭意研究した結果、フッ素ガスは環境に与える影響も少なく、このフッ素ガスをクリーニングガスとして用いると、ガス総流量が1000 sccm程度でチャンバー圧が400 Pa程度の条件下においても安定してプラズマを発生させることができプラズマ処理することができ、極めて優れたエッチング速度が得られ、しかも、良好なクリーニング均一性が確保できることを見出した。

【0012】

また、プラズマにより生成されたF原子が安定性があり、フッ素ガスをクリーニングガスとして用いることによって排出される排出ガスは、フッ素ガスであり、必要な量のフッ素ガスをクリーニングガスとして用いることによって効率的にクリーニング処理できること 50

を知見した。

しかしながら、従来、このようなフッ素ガスを発生するための従来のフッ素ガス発生装置は、無水HFの溶液に電解質としてKFを溶解して電解液として、これをカーボン電極によって電気分解することによってフッ素ガスを得るように構成している。

【 0 0 1 3 】

このような従来のフッ素ガス発生装置では、大型であり、安全には使えないので、特別の安全管理者がメンテナンスする必要がある、CVD装置に用いるには、CVD装置が大型化してしまい、しかも、維持管理に煩雑な作業が必要となる。

ところで、このようなフッ素ガスをCVD装置のクリーニングガスとして用いる場合には、1分間に1ウエハ当たり750 s c c mのクリーニングガスを必要とし、3000枚のウエハを処理するには、100モルのフッ素ガス、すなわち、3.8kgのフッ素ガスが必要とする。これは、29気圧充填の47Lのボンベに換算すれば、1反応チャンバー当たり2本のボンベが必要となる。従って、従来のフッ素ガス発生装置の代わりに、フッ素ガスボンベをCVD装置に設置するのも装置が大型化することになり、しかも、ボンベを煩雑に交換する必要がある不便である。

【 0 0 1 4 】

本発明は、このような実状に鑑みて、成膜工程の際に反応チャンバーの内壁、電極などの表面に付着、堆積したSiO₂、Si₃N₄などの副生成物を、効率良く除去することができ、しかも、排出されるクリーニングガスの排出量も極めて低く、地球温暖化などの環境へ与える影響も少なく、ガス利用効率も良く、コストも低減できるクリーニングを実施することができるとともに、高品質な薄膜製造が可能で、コンパクトなクリーニング機構を備えたCVD装置、およびそれを用いたCVD装置のクリーニング方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述したような従来技術における課題及び目的を達成するために発明なされたものであって、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置は、反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成するCVD装置であって、

フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するエネルギー印加装置と、

前記エネルギー印加装置によって生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するフッ素ガス濃縮・分離精製装置とを備えるフッ素ガス発生装置を備え、

前記CVD装置によって基板の成膜処理を行なった後に、前記フッ素ガス発生装置から分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するように構成されていることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

また、本発明のCVD装置のクリーニング方法は、反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成するCVD装置のクリーニング方法であって、

フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記無機系のフッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成し、

前記生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製して、

前記CVD装置によって基板の成膜処理を行なった後に、前記分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去することを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

このように、フッ素化合物にエネルギーを付与して反応させるだけで、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分が生成され、これを分離して、フッ素ガス成分を分離精製する

だけでフッ素ガスを簡単に得ることができる。

従って、CVD装置によって基板の成膜処理を行なった後に、このように得られたフッ素ガスを、プラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するために用いることによって、極めて優れたエッチング速度が得られ、良好なクリーニング均一性が確保できる。

【0018】

しかも、このようなフッ素ガス発生装置は、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置と比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

また、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置は、前記エネルギー印加装置が、前記フッ素化合物を加熱することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するように構成されていることを特徴とする。

【0019】

また、本発明のCVD装置のクリーニング方法は、前記フッ素化合物を加熱することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成することを特徴とする。

このようにフッ素化合物を加熱するだけで、フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成して、フッ素ガス成分を得ることができるので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置と比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

【0020】

また、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置は、前記エネルギー印加装置が、前記フッ素化合物にプラズマを印加することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するように構成されていることを特徴とする。

また、本発明のCVD装置のクリーニング方法は、前記フッ素化合物にプラズマを印加することによって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成することを特徴とする。

【0021】

このようにフッ素化合物にプラズマを印加するだけで、フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成して、フッ素ガス成分を得ることができるので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置と比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

【0022】

また、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置は、前記エネルギー印加装置が、前記フッ素化合物を触媒によって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するように構成されていることを特徴とする。

また、本発明のCVD装置のクリーニング方法は、前記フッ素化合物を触媒によって、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成することを特徴とする。

【0023】

このようにフッ素化合物を触媒によって、フッ素化合物を反応させるだけで、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成して、フッ素ガス成分を得ることができるので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置と比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

【0024】

また、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置は、前記フッ素ガス濃縮・分離精製装置が、冷却による沸点の差を利用して、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するように構成されていることを特徴とする。

また、本発明のCVD装置のクリーニング方法は、冷却による沸点の差を利用して、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するように構成されていることを特徴とする。

【0025】

このように、例えば、冷却、液体窒素などによるトラップ、電子冷却など、沸点の差を利用して、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置に比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

【0026】

また、本発明は、前記フッ素化合物が、窒素を含むフッ素化合物であることを特徴とする 10

。このように、フッ素化合物が、窒素を含むフッ素化合物であれば、窒素を含むフッ素化合物としては、例えば、FNO、F₂NOがあるが、FNOであれば、FNOは安定な物質であり、これをフッ素ガス源として用いることによって、より安定してフッ素ガスをクリーニングガスとして用いることができる。

【0027】

また、本発明は、前記フッ素化合物が、塩素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする。

このように、フッ素化合物が、塩素を含んだフッ素化合物、例えば、ClF₃であれば、ClF₃はClFとF₂とに分解するが、ClFとF₂とは、ClFの沸点が-101℃ 20で、F₂の沸点が-188.1℃と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

【0028】

また、本発明は、前記フッ素化合物が、ヨウ素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする。

このように、フッ素化合物が、ヨウ素を含んだフッ素化合物、例えば、IF₅、IF₇であれば、IF₅などの生成物はF₂とは沸点が異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどの冷媒を用いることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

【0029】

また、本発明は、前記フッ素化合物が、硫黄を含んだフッ素化合物であることを特徴とする 30

。このように、フッ素化合物が、硫黄を含んだフッ素化合物、例えば、SF₆であれば、SO₂F₂、SO₂などの生成物は、SO₂F₂の沸点が-83.1℃、SO₂の沸点が-10℃で、F₂の沸点が-188.1℃と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

【0030】

また、本発明は、前記フッ素化合物が、炭素を含んだフッ素化合物であることを特徴とする。

このように、フッ素化合物が、炭素を含んだフッ素化合物、例えば、CF₄、COF₂、 40C₂F₆であれば、CO₂（沸点-78.5℃）、COF₂（沸点-83.1℃）、C₂F₆（沸点-78.2℃）、CF₄などの生成物は、F₂（沸点-188.1℃）の沸点と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態（実施例）を図面に基づいてより詳細に説明する。図1は、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置の第1の実施例を示す概略図である。

図1に示したように、プラズマCVD法に用いるクリーニング機構を備えたプラズマCVD装置について説明する。CVD装置10は、減圧状態（真空状態）に維持される反応チ 50

チャンバー 12 を備えており、反応チャンバー 12 の底壁 12 c に形成された排気経路 16 を介して、メカニカルブースターポンプ 11、ドライポンプ 14、排気ガスを無毒化する除害装置 13 によって、内部の気体を外部に排出することによって、一定の真空状態（減圧状態）に維持されるようになっている。

【 0 0 3 2 】

また、反応チャンバー 12 の内部には、例えば、シリコンウェハなどの表面にシリコン薄膜を堆積（蒸着を含む）する基材 A を載置するためのステージを構成する下部電極 18 が配置されている。この下部電極 18 は、反応チャンバー 12 の底壁 12 c を貫通して、図示しない駆動機構によって上下に摺動可能に構成され、位置調整可能となっている。なお、図示しないが、下部電極 18 と底壁 12 c との間の摺動部分には、反応チャンバー 12 10 内の真空度を確保するために、シールリングなどのシール部材が配設されている。

【 0 0 3 3 】

一方、反応チャンバー 12 の上方には、上部電極 20 が設けられており、その基端部分 22 が、反応チャンバー 12 の頂壁 12 a を貫通して、反応チャンバー 12 外部に設けられた高周波電源 24 に接続されている。この上部電極 20 には、図示しないが、高周波印加コイルなどの高周波印加装置 25 が設けられており、この高周波印加装置 25 と高周波電源 24 の間には、図示しないマッチング回路が配設されている。これにより、高周波電源 24 により発生した高周波を損失なく高周波印加コイルなどの高周波印加装置 25 へ伝播できるようになっている。

【 0 0 3 4 】

また、上部電極 20 には、反応ガス供給経路 26 が形成されており、成膜用ガス供給源 28 から、反応ガス供給経路 26、上部電極 20 を介して、成膜用ガスが、減圧状態に維持された反応チャンバー 12 内に導入されるように構成されている。

一方、反応ガス供給経路 26 には、クリーニングガス供給経路 30 が分岐して接続されており、クリーニングガス発生装置 40 からのクリーニングガスを、クリーニングガス供給経路 30 を介して、反応チャンバー 12 内に導入することができるようになっている。

【 0 0 3 5 】

このように構成される本発明の CVD 装置 10 は、下記のように作動される。先ず、反応チャンバー 12 の下部電極 18 のステージ上に、例えば、シリコンウェハなどの表面にシリコン薄膜を蒸着する基材 A を載置して、図示しない駆動機構によって、上部電極 20 と 30 間の距離を所定の距離に調整される。

そして、反応チャンバー 12 の底壁 12 c に形成された排気経路 16 を介して、ドライポンプ 14 を介して内部の気体を外部に排出することによって、一定の真空状態（減圧状態）例えば、10～2000 Pa の減圧状態に維持される。

【 0 0 3 6 】

そして、反応ガス供給経路 26 に配設された開閉バルブ 52 を開弁して、成膜用ガス供給源 28 から、反応ガス供給経路 26、上部電極 20 を介して、成膜用ガスが、減圧状態に維持された反応チャンバー 12 内に導入される。

この際、反応ガス供給経路 26 に配設された開閉バルブ 52 と、排気経路 16 に配設された開閉バルブ 54 は開弁し、クリーニングガス供給経路 30 に配設された開閉バルブ 56 40 は閉止されている。

【 0 0 3 7 】

この場合、成膜用ガス供給源 28 から供給される成膜用ガスとしては、例えば、酸化シリコン（ SiO_2 ）を成膜する際には、モノシラン（ SiH_4 ）、 N_2O 、 N_2 、 O_2 、Ar 等を、窒化シリコン（ Si_3N_4 など）を成膜する際には、モノシラン（ SiH_4 ）、 NH_3 、 N_2 、 O_2 および Ar を供給すればよい。しかしながら、この成膜用ガスとしては、これに限定されるものではなく、成膜する薄膜の種類などに応じて、例えば、成膜用ガスとして、ジシラン（ Si_2H_6 ）、TEOS（テトラエトキシシラン； $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）等、同伴ガスとして、 O_2 、 O_3 などを使用するなど適宜変更することができる。

【 0 0 3 8 】

そして、高周波電源 2 4 により発生した高周波を高周波印加コイルなどの高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に高周波電界を発生させて、この電界内で電子を成膜用ガスの中性分子に衝突させて、高周波プラズマを形成して成膜用ガスがイオンとラジカルに分解される。そして、イオンやラジカルの作用によって、下部電極 1 8 に設置されたシリコンウェハなどの基材 A の表面にシリコン薄膜を形成する。

【 0 0 3 9 】

ところで、このような C V D 装置 1 0 では、成膜工程の際に、反応チャンバー 1 2 内の放電によって、成膜すべき半導体製品 A 以外の反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面にも、 SiO_2 、 Si 、 N_4 などの薄膜材料が付着、堆積して副生成物が形成される。この副生成物が、一定の厚さまで成長すると自重、応力などによって剥離、飛散して、これが成膜工程の際に、異物として、半導体製品への微粒子の混入、汚染の原因となり、高品質な薄膜製造ができず、半導体回路の断線や短絡の原因となり、また、歩留まりなども低下するおそれがある。

10

【 0 0 4 0 】

このため、本発明の C V D 装置 1 0 では、クリーニングガス発生装置 4 0 からのクリーニングガスを、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に導入するようになっている。

すなわち、上記のように薄膜処理が終了した後、反応ガス供給経路 2 6 に配設された開閉バルブ 5 2 を閉止して、成膜用ガス供給源 2 8 からの反応チャンバー 1 2 内への成膜用ガスの供給を停止する。

20

【 0 0 4 1 】

そして、クリーニングガス供給経路 3 0 に配設された開閉バルブ 5 6 を開弁して、クリーニングガス発生装置 4 0 からのクリーニングガスを、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に導入する。

そして、高周波電源 2 4 により発生した高周波を高周波印加コイルなどの高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に高周波電界を発生させて、高周波プラズマを形成してクリーニングガスがイオンやラジカルに分解され、イオンやラジカルが、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に付着、堆積した SiO_2 、 Si 、 N_4 などの副生成物と反応して、 SiF_4 として副生成物をガス化されるようになっている。

30

【 0 0 4 2 】

そして、このようにガス化された副生物は、排気経路 1 6 を介して排出されるようになっている。

このクリーニングガス発生装置 4 0 は、図 2 に示したように、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料に、エネルギーを付与して、フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するエネルギー印加装置 4 2 を備えている。

【 0 0 4 3 】

そして、このエネルギー印加装置 4 2 において生成されたフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分は、フッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4 によって、フッ素ガス成分が分離精製される。このフッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4 によって分離精製されたフッ素ガスは、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、クリーニングガスとして、反応チャンバー 1 2 内に導入するようになっている。

40

【 0 0 4 4 】

一方、フッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4 によって、フッ素ガスが分離されたフッ素ガス成分以外の成分は、図示しないが、再生できる成分であれば、成分に応じて別途図示しない再生装置によって再生するか、再生する必要がなければ、別途図示しない処理装置によって処理され、廃棄されるか別の処理に使用される。

【 0 0 4 5 】

ここで、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料としては、窒素を含むフッ素化合物が使用可能である。このような窒素を含むフッ素化合物としては、例えば、 NF_3 、 FN

50

O、F、NOが使用可能である。この場合、窒素を含むフッ素化合物が、例えば、FNOであれば、FNOは安定な物質であり、これをフッ素ガス源として用いることによって、より安定してフッ素ガスをクリーニングガスとして用いることができる。

【 0 0 4 6 】

また、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料としては、塩素を含んだフッ素化合物が使用可能である。このような塩素を含んだフッ素化合物としては、例えば、CIF₃が使用可能である。この場合、塩素を含んだフッ素化合物が、例えば、CIF₃であれば、CIF₃はCIFとF₂とに分解するが、CIFとF₂とは、CIFの沸点が-101℃で、F₂の沸点が-188.1℃と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

10

【 0 0 4 7 】

また、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料としては、ヨウ素を含んだフッ素化合物が使用可能である。このようなヨウ素を含んだフッ素化合物としては、例えば、IF₅、IF₇が使用可能である。この場合、ヨウ素を含んだフッ素化合物がIF₅、IF₇であれば、IF₅などの生成物はF₂とは沸点が異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどの冷媒を用いることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

【 0 0 4 8 】

また、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料としては、硫黄を含んだフッ素化合物が使用可能である。このような硫黄を含んだフッ素化合物としては、例えば、SF₆が使用可能である。この場合、硫黄を含んだフッ素化合物がSF₆であれば、SO₂F₂、SO₂などの生成物は、SO₂F₂の沸点が-83.1℃、SO₂の沸点が-10℃で、F₂の沸点が-188.1℃と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

20

【 0 0 4 9 】

また、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料としては、炭素を含んだフッ素化合物が使用可能である。このような炭素を含んだフッ素化合物としては、例えば、CF₄、COF₂、C₂F₆が使用可能である。この場合、炭素を含んだフッ素化合物が、CF₄、COF₂、C₂F₆であれば、CO₂（沸点-78.5℃）、COF₂（沸点-83.1℃）、C₂F₆（沸点-78.2℃）、CF₄などの生成物は、F₂（沸点-188.1℃）の沸点と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

30

【 0 0 5 0 】

また、エネルギー印加装置42としては、フッ素化合物にエネルギーを付与して反応させるだけで、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分が生成されるもので、例えば、フッ素化合物を加熱する加熱装置、フッ素化合物にプラズマを印加するプラズマ印加装置、触媒分解装置、紫外線キセノンランプ、エキシマレーザなどを用いた光励起装置などが使用できる。

【 0 0 5 1 】

この場合、このような加熱装置、プラズマ印加装置などを用いることによって、フッ素化合物を加熱するだけで、またはフッ素化合物にプラズマを印加するだけで、フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成して、フッ素ガス成分を得ることができるので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置に比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易となる。

40

【 0 0 5 2 】

この場合、加熱装置としては、特に限定されるものではなく、電気炉による加熱などが使用可能であり、その加熱温度、加熱時間は、使用するフッ素化合物の種類により適宜選択すればよい。

具体的には、フッ素化合物が、窒素を含むフッ素化合物、例えば、FNOであれば、プラズマ装置によって、常圧または減圧状態で分解するのが望ましい。

50

【 0 0 5 3 】

この場合、プラズマ印加装置としては、公知の減圧、常圧などのプラズマ発生装置を用いれば良く、特に限定されるものではないが、一例を挙げれば、「ASTRON」(ASTE EX社製)を使用することができる。

また、塩素を含んだフッ素化合物、例えば、 ClF_3 であれば、加熱温度としては、 $250^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $350^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ に加熱するのが望ましい。

【 0 0 5 4 】

さらに、フッ素ガス濃縮・分離精製装置44としては、冷媒により沸点の差、すなわち、蒸気圧の差を利用し、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するように構成した蒸留・分留、または液トラップ方式による分離装置、モルキュラーシーブなどの吸着、脱離による分離装置、膜分離装置などが使用可能である。

【 0 0 5 5 】

この場合、分離装置で用いる冷却剤としては、例えば、液体窒素、ドライアイス、または、電子冷却器などの冷媒を用いることが可能である。具体的には、例えば、液体窒素で外部冷却することによって、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分を冷却して、分留することによってフッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離すればよい。

【 0 0 5 6 】

なお、このようなフッ素系化合物によるチャンバークリーニングの目的化合物としては、CVD法等により、CVDチャンバー壁あるいはCVD装置の治具等に付着した、ケイ素系化合物からなる付着物が挙げられる。このようなケイ素系化合物の付着物としては、たとえば、

(1) ケイ素からなる化合物、

(2) 酸素、窒素、フッ素または炭素のうちの少なくとも1種と、ケイ素とからなる化合物、または

(3) 高融点金属シリサイトからなる化合物

などのうちの少なくとも1種が挙げられ、より具体的には、たとえば、 Si 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 WSi 等の高融点金属シリサイトなどが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

また、フッ素成分ガスの反応チャンバー12内への導入流量としては、上記のチャンバー12の内壁に付着した副生成物をクリーニングする効果を考慮すれば、 $0.1 \sim 10 \text{ L} / \text{分}$ 、好ましくは、 $0.5 \sim 1 \text{ L} / \text{分}$ とするのが望ましい。すなわち、クリーニングガスの反応チャンバー12内への導入流量が、 $0.1 \text{ L} / \text{分}$ より少なければ、上記クリーニング効果が期待できず、逆に導入流量が、 $10 \text{ L} / \text{分}$ より多くなれば、クリーニングに寄与せずに外部に排出されるクリーニングガスの量が多くなってしまいうからである。

【 0 0 5 8 】

なお、この導入流量は、例えば、フラットパネルディスクなど、基材Aの種類、大きさなどにもよって適宜変更可能である。一例を挙げれば、例えば、フッ素ガス発生装置から供給される F_2 として、 $0.5 \sim 5 \text{ L} / \text{分}$ とすればよい。

さらに、クリーニングガスの反応チャンバー12内での圧力としては、上記のチャンバー12の内壁に付着した副生成物をクリーニングする効果を考慮すれば、 $10 \sim 2000 \text{ Pa}$ 、好ましくは、 $50 \sim 500 \text{ Pa}$ とするのが望ましい。すなわち、クリーニングガスの反応チャンバー12内での圧力が、 10 Pa より小さいか、もしくは、逆に、反応チャンバー12内での圧力が、 2000 Pa より大きくなれば、上記クリーニング効果が期待できないからである。なお、この反応チャンバー12内での圧力は、例えば、フラットパネルディスクなど、基材Aの種類、大きさなどにもよって適宜変更可能である。一例を挙げれば、例えば、フッ素ガス成分を30%含む場合は、 $100 \sim 500 \text{ Pa}$ とすればよい。

【 0 0 5 9 】

図3は、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置の第2の実施例の概略図である。この実施例のCVD装置10、図1に示したCVD装置10と基本的には同様な構成であり、同一の構成部材には同一の参照番号を付して、その詳細な説明を省略する。

【 0 0 6 0 】

図 3 の実施例の C V D 装置 1 0 では、クリーニングガス発生装置 4 0 からのクリーニングガスを、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に導入するように構成したが、この実施例の C V D 装置 1 0 では、図 3 に示したように、リモートプラズマ発生装置 7 0 によって、フッ素ガス成分を含んだクリーニングガスをプラズマ化して、接続配管 7 2 を介して、減圧状態に維持された反応チャンバー 1 2 の側壁 1 2 b から反応チャンバー 1 2 内に導入されるようになっている。

【 0 0 6 1 】

この場合、接続配管 7 2 の材質としては、特に限定されるものではないが、上記のガス化効率の低下を防ぐ効果を考慮すれば、例えば、アルミナ、不働態化したアルミニウム、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂でコーティングした金属などとするのが望ましい。

また、この実施例の場合には、リモートプラズマ発生装置 7 0 と反応チャンバー 1 2 を、接続配管 7 2 を介して、チャンバー側壁 1 2 b からプラズマ化したクリーニングガスを導入するようにしたが、これに限定されるものではなく、直接クリーニングガスを反応チャンバー 1 2 内に導入するようにすればよく、例えば、チャンバー 1 2 の頂壁 1 2 a から、底壁 1 2 c から導入するようにしても良い。

【 0 0 6 2 】

さらに、図 3 に示したように、クリーニングガスをリモートプラズマ発生装置 7 4 を介して、反応チャンバー 1 2 の上部の高周波印加装置 2 5 から、プラズマ化したクリーニングガスを反応チャンバー 1 2 内に導入することも可能である。

【 0 0 6 3 】

【 実施例 】

以下に、具体的な本発明のクリーニング機構を備えた C V D 装置を用いたクリーニング方法の実施例について説明する。

【 0 0 6 4 】

【 実施例 1 】

窒素を含んだフッ素化合物 (F N O) を用いたクリーニング

図 4 に示したように、反応チャンバー 1 2 の下部電極 1 8 のステージ上に、シリコンウェハを載置して、成膜用ガス供給源 2 8 から成膜用ガスとして、モノシラン (S i H₄)、N₂ O を 7 0 : 2 0 0 0 の割合で供給した。反応チャンバー 1 2 内を 2 0 0 P a の減圧状態に維持して、高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に 1 3 . 5 6 H z の高周波電界を発生させて高周波プラズマを形成して、シリコンウェハの基材 A の表面に S i O₂ 薄膜を形成した。

【 0 0 6 5 】

この際、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に、S i O₂ などの副生成物が付着、堆積していた。

その後、クリーニングガス発生装置 4 0 において、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料として、F N O を用い、A r で希釈 (F N O 7 5 %) して、エネルギー印加装置 4 2 として、プラズマ発生装置を用いることによって、F N O を反応させて、N O、N O₂ などと F₂ とを生成させた。

【 0 0 6 6 】

そして、この生成された N O、N O₂ などと F₂ を、フッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4 として分留装置を用い、液体窒素でトラップすることによって F₂ を濃縮・分離した。この分離した F₂ をクリーニングガスとして、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に量を導入した。反応チャンバー 1 2 内を 2 5 0 P a の減圧状態に維持した。この状態で、高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に 1 3 . 5 6 M H z の高周波電界を発生させて高周波プラズマを形成して、発生したイオンやフラジカルが、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に付着、堆積した S i O₂ などの副生成物と反応して、S i F₄ として副生成物をガス化した。そして、このようにガス化された副生成物は、排気経路 1 6 を介して排出した。このようなクリーニング処理を 6 0 秒間行った。

【 0 0 6 7 】

このクリーニング処理によって、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に付着した SiO_2 などによるパーティクルの増加は確認されなかった。

【 0 0 6 8 】

【 実施例 2 】

塩素を含んだフッ素化合物 (ClF_3) を用いたクリーニング

図 5 に示したように、実施例 1 と同様にして、シリコンウェハの基材 A の表面に SiO_2 薄膜を形成した。この際、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に、 SiO_2 などの副生成物が付着、堆積していた。

【 0 0 6 9 】

その後、クリーニングガス発生装置 4 0 において、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料として、 ClF_3 を用い、エネルギー印加装置 4 2 として、加熱装置を用い、 ClF_3 を大気圧、450℃の温度で、電気炉加熱により熱分解反応させて、 ClF と F_2 とを生成させた。

そして、この分離された ClF と F_2 を、フッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4 として分留装置を用い、冷媒として液体窒素を用いて、 ClF と F_2 とに分離した。

【 0 0 7 0 】

この分離した F_2 をクリーニングガスとして、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に導入した。反応チャンバー 1 2 内を、電極温度 300℃、250 Pa の減圧状態に維持した。この状態で、高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に 13.56 MHz の高周波電界を発生させて高周波プラズマを形成して、発生したイオンやフラジカルが、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に付着、堆積した SiO_2 などの副生成物と反応して、 SiF_4 として副生成物をガス化した。そして、このようにガス化された副生成物は、排気経路 1 6 を介して排出した。このようなクリーニング処理を 60 秒間行った。

【 0 0 7 1 】

このクリーニング処理によって、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に付着した SiO_2 などによるパーティクルの増加は確認されなかった。

【 0 0 7 2 】

【 実施例 3 】

炭素を含んだフッ素化合物 (COF_2) を用いたクリーニング

図 6 に示したように、実施例 1 と同様にして、 SiH_4 、 NH_3 、 N_2 を 180 : 320 : 1000 の割合で供給し、シリコンウェハの基材 A の表面に SiN 薄膜を形成した。この際、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に、 Si_3N_4 などの副生成物が付着、堆積していた。

【 0 0 7 3 】

その後、クリーニングガス発生装置 4 0 において、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料として、 COF_2 を用いて、 $\text{COF}_2 / \text{O}_2 = 9$ のモル比で、エネルギー印加装置 4 2 に供給した。エネルギー印加装置 4 2 として、プラズマ発生装置を用い、13.56 MHz、200 Pa で分解して、 CO 、 CO_2 、 F_2 を生成させた。

そして、この分離されたガスを、常圧に加圧後、フッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4 として液体トラップ装置を用い、冷媒として液体窒素を用いて、残存 COF_2 、 CO_2 などを分離することによって濃縮された O_2 を含む F_2 ガスを得た。

【 0 0 7 4 】

この分離した O_2 を含む F_2 をクリーニングガスとして、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に導入した。反応チャンバー 1 2 内を 200 Pa、基板温度 300℃の減圧状態に維持した。この状態で、高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に 13.56 MHz の高周波電界を発生させて高周波プラズマを形成して、発生したイオンやフラジカルが、反応チャンバー 1 2 の内壁、電極などの表面に付着、堆積した SiO_2 などの副生成物と反応して、 SiF_4 として副生成物をガス化した。そして、このよう

10

20

30

40

50

にガス化された副生物は、排気経路 16 を介して排出した。このようなクリーニング処理を 60 秒間行った。

【 0 0 7 5 】

このクリーニング処理によって、反応チャンバー 12 の内壁、電極などの表面に付着した Si、N₂ などによるパーティクルの増加は確認されなかった。

以上、本発明のプラズマ CVD 装置のクリーニング装置の実施例について説明したが、本発明の範囲内において、例えば、以上の実施例については、シリコン薄膜の形成について述べたが、他のシリコンゲルマニウム膜 (SiGe)、シリコンカーバイド膜 (SiC)、SiOF 膜、SiON 膜、含炭素 SiO₂ 膜などの薄膜を形成する場合にも適用可能である。

10

【 0 0 7 6 】

また、上記実施例では、横置き型の装置について説明したが、縦置き型の装置に変更することも可能であり、また、上記実施例では、枚葉式のものについて説明したが、バッチ式の CVD 装置にも適用可能である。

さらには、上記実施例では、一例としてプラズマ CVD 装置に適用したが、薄膜材料を高温中で熱分解、酸化、還元、重合、気相化反応などによって基板上に薄膜を堆積する、真空蒸着法などのその他の CVD 法にも適用可能であるなど種々変更することが可能であることはもちろんである。

【 0 0 7 7 】

以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、本発明の目的を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

20

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、フッ素化合物にエネルギーを付与して反応させるだけで、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分が生成され、これを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するだけでフッ素ガスを簡単に得ることができる。

従って、CVD 装置によって基板の成膜処理を行なった後に、このように得られたフッ素ガスを、プラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するために用いることによって、極めて優れたエッチング速度が得られ、良好なクリーニング均一性が確保できる。

30

【 0 0 7 9 】

しかも、このようなフッ素ガス発生装置は、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置に比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD 装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

また、本発明によれば、フッ素化合物を加熱するだけで、フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成して、フッ素ガス成分を得ることができるので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置に比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD 装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

40

【 0 0 8 0 】

また、本発明によれば、フッ素化合物にプラズマを印加するだけで、フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成して、フッ素ガス成分を得ることができるので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置に比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD 装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

【 0 0 8 1 】

また、本発明によれば、冷却による沸点の差、すなわち、蒸気圧の差を利用して、フッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離するので、従来の電気分解によるフッ素ガス発生装置に比較してコンパクトで、しかも効率良くフッ素ガスを得ることができ、CVD 装置自体もコンパクトで、メンテナンスが容易である。

50

【 0 0 8 2 】

また、本発明によれば、フッ素化合物が、窒素を含むフッ素化合物であるので、窒素を含むフッ素化合物としては、例えば、 FNO 、 F_3NO があるが、 FNO であれば、 FNO は安定な物質であり、これをフッ素ガス源として用いることによって、より安定してフッ素ガスをクリーニングガスとして用いることができる。

また、本発明によれば、フッ素化合物が、塩素を含んだフッ素化合物であるので、塩素を含んだフッ素化合物が、例えば、 ClF_3 であれば、 ClF_3 は ClF と F_2 とに分解するが、 ClF と F_2 とは、 ClF の沸点が -101°C で、 F_2 の沸点が -188.1°C と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどの冷却剤を用いることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

10

【 0 0 8 3 】

さらに、本発明によれば、フッ素化合物が、ヨウ素を含んだフッ素化合物であるので、ヨウ素を含んだフッ素化合物が、例えば、 IF_5 、 IF_7 であれば、 IF_3 などの生成物は F_2 とは沸点が異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどの冷却剤を用いることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

また、本発明によれば、フッ素化合物が、硫黄を含んだフッ素化合物であるので、硫黄を含んだフッ素化合物、例えば、 SF_6 であれば、 SO_2F_2 、 SO_2 などの生成物は、 SO_2F_2 の沸点が -83.1°C 、 SO_2 の沸点が -10°C で、 F_2 の沸点が -188.1°C と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができる。

20

【 0 0 8 4 】

さらに、本発明によれば、フッ素化合物が、炭素を含んだフッ素化合物であるので、炭素を含んだフッ素化合物が、例えば、 CF_4 、 COF_2 、 C_2F_6 であれば、 CO_2 （沸点 -78.5°C ）、 COF_2 （沸点 -83.1°C ）、 C_2F_6 （沸点 -78.2°C ）、 CF_4 などの生成物は、 F_2 （沸点 -188.1°C ）の沸点と異なるので、例えば、液体窒素、ドライアイスなどを用いてトラップなどすることによって、フッ素ガスを容易に分離することができるなどの幾多の顕著で特有な作用効果を奏する極めて優れた発明である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明のクリーニング機構を備えた CVD 装置の第 1 の実施例を示す概略図である。

30

【図 2】図 2 は、図 1 のクリーニングガス発生装置 40 の概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明のクリーニング機構を備えた CVD 装置の第 2 の実施例の概略図である。

【図 4】図 4 は、本発明のクリーニング機構を備えた CVD 装置の実施例 1 の図 2 と同様な概略図である。

【図 5】図 5 は、本発明のクリーニング機構を備えた CVD 装置の実施例 2 の図 2 と同様な概略図である。

【図 6】図 6 は、本発明のクリーニング機構を備えた CVD 装置の実施例 3 の図 2 と同様な概略図である。

【図 7】図 7 は、従来のプラズマ CVD 法に用いるプラズマ CVD 装置を示す概略図である。

40

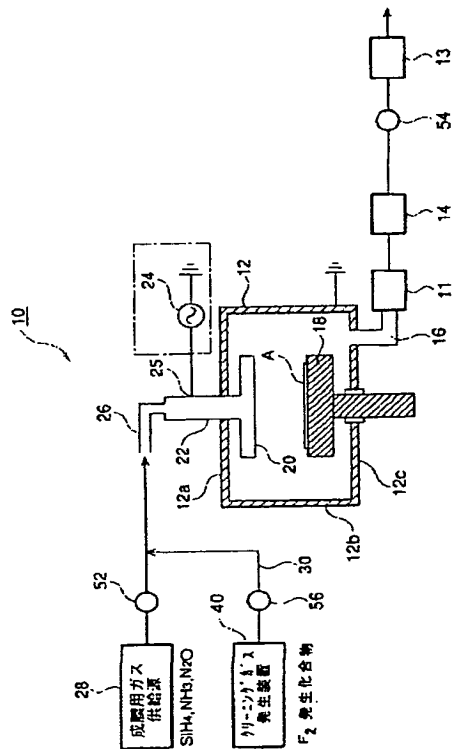
【符号の説明】

- 1 0 プラズマ CVD 装置
- 1 1 メカニカルブースターポンプ
- 1 2 反応チャンバー
- 1 2 a 頂壁
- 1 2 b 側壁
- 1 2 c 底壁
- 1 3 除害装置
- 1 4 ドライポンプ

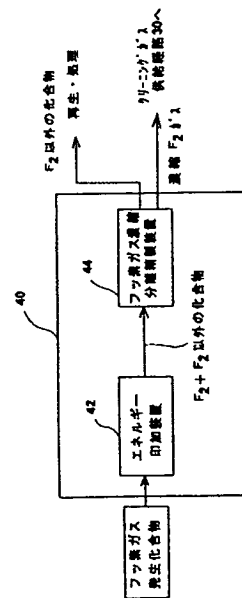
50

- 1 6 排気経路
- 1 8 下部電極
- 2 0 上部電極
- 2 2 基端部分
- 2 4 高周波電源
- 2 5 高周波印加装置
- 2 6 反応ガス供給経路
- 2 8 成膜用ガス供給源
- 3 0 クリーニングガス供給経路
- 4 0 クリーニングガス発生装置
- 4 2 エネルギー印加装置
- 4 4 フッ素ガス濃縮・分離精製装置
- 5 2 開閉バルブ
- 5 4 開閉バルブ
- 5 6 開閉バルブ
- 7 0 リモートプラズマ発生装置
- 7 2 接続配管
- 1 0 0 プラズマCVD装置
- 1 0 2 反応チャンバー
- 1 0 4 上部電極
- 1 0 6 下部電極
- 1 0 8 成膜用ガス供給経路
- 1 1 0 高周波印加装置
- 1 1 2 ポンプ
- 1 1 4 排気経路

【図1】



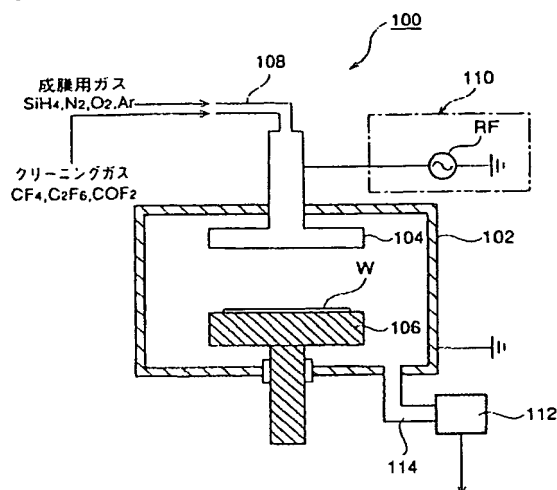
【図2】



10

20

【 図 7 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成15年3月17日 (2003.3.17)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 請求項 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 】

反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成するCVD装置であって、
 フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するエネルギー印加装置と、
 前記エネルギー印加装置によって生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するフッ素ガス濃縮・分離精製装置とを備えるフッ素ガス発生装置を備え、
 前記CVD装置によって基材の成膜処理を行なった後に、前記フッ素ガス発生装置が分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するように構成されていることを特徴とするクリーニング機構を備えたCVD装置。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 請求項 1 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 1 】

反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆

積膜を形成するCVD装置のクリーニング方法であって、
フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成し、
前記生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製して、
前記CVD装置によって基材の成膜処理を行なった後に、前記分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去することを特徴とするCVD装置のクリーニング方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウェハなどの半導体用基材の表面に均一で高品質の酸化シリコン(SiO₂)、窒化シリコン(Si₃N₄など)などの薄膜を形成する化学気相蒸着(CVD (chemical vapor deposition))装置に関する。
より詳細には、薄膜形成処理後の反応チャンバーの内壁などに付着した副生成物を除去するためのクリーニングを実施することのできるCVD装置、およびそれを用いたCVD装置のクリーニング方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述したような従来技術における課題及び目的を達成するために発明されたものであって、本発明のクリーニング機構を備えたCVD装置は、反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成するCVD装置であって、
フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を生成するエネルギー印加装置と、
前記エネルギー印加装置によって生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するフッ素ガス濃縮・分離精製装置とを備えるフッ素ガス発生装置を備え、
前記CVD装置によって基材の成膜処理を行なった後に、前記フッ素ガス発生装置が分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するように構成されていることを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明のCVD装置のクリーニング方法は、反応チャンバー内に、反応ガスを供給して、反応チャンバー内に配置した基材表面上に堆積膜を形成するCVD装置のクリーニング方法であって、
フッ素化合物にエネルギーを付与して、前記フッ素化合物を反応させて、フッ素ガス成分

とフッ素ガス成分以外の成分を生成し、

前記生成したフッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分とを分離して、フッ素ガス成分を分離精製して、

前記CVD装置によって基材の成膜処理を行なった後に、前記分離精製したフッ素ガスをプラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去することを特徴とする。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

このように、フッ素化合物にエネルギーを付与して反応させるだけで、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分が生成され、これを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するだけでフッ素ガスを簡単に得ることができる。

従って、CVD装置によって基材の成膜処理を行なった後に、このように得られたフッ素ガスを、プラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するために用いることによって、極めて優れたエッチング速度が得られ、良好なクリーニング均一性が確保できる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

この場合、分離装置で用いる冷却剤としては、例えば、液体窒素、ドライアイス、または、電子冷却器などの冷媒を用いることが可能である。具体的には、例えば、液体窒素で外部冷却することによって、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分を冷却して、分留することによってフッ素ガス成分をフッ素ガス成分以外の成分から分離すればよい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

なお、このようなフッ素系化合物によるチャンバークリーニングの目的化合物としては、CVD法等により、CVDチャンパー壁あるいはCVD装置の治具等に付着した、ケイ素系化合物からなる付着物が挙げられる。このようなケイ素系化合物の付着物としては、たとえば、

(1) ケイ素からなる化合物、

(2) 酸素、窒素、フッ素または炭素のうちの少なくとも1種と、ケイ素とからなる化合物、または

(3) 高融点金属シリサイドからなる化合物

などのうちの少なくとも1種が挙げられ、より具体的には、たとえば、Si、SiO₂、Si₃N₄、WSi等の高融点金属シリサイドなどが挙げられる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

図 3 は、本発明のクリーニング機構を備えた C V D 装置の第 2 の実施例の概略図である。この実施例の C V D 装置 1 0 は、図 1 に示した C V D 装置 1 0 と基本的には同様な構成であり、同一の構成部材には同一の参照番号を付して、その詳細な説明を省略する。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 0】

図 1 の実施例の C V D 装置 1 0 では、クリーニングガス発生装置 4 0 からのクリーニングガスを、クリーニングガス供給経路 3 0 を介して、反応チャンバー 1 2 内に導入するように構成したが、この実施例の C V D 装置 1 0 では、図 3 に示したように、リモートプラズマ発生装置 7 0 によって、フッ素ガス成分を含んだクリーニングガスをプラズマ化して、接続配管 7 2 を介して、減圧状態に維持された反応チャンバー 1 2 の側壁 1 2 b から反応チャンバー 1 2 内に導入されるようになっている。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 1】

この場合、接続配管 7 2 の材質としては、特に限定されるものではないが、上記のガス化効率の低下を防ぐ効果を考慮すれば、例えば、アルミナ、不動態化したアルミニウム、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂でコーティングした金属などとするのが望ましい。

また、この実施例の場合には、リモートプラズマ発生装置 7 0 と反応チャンバー 1 2 を、接続配管 7 2 を介して、チャンバー側壁 1 2 b からプラズマ化したクリーニングガスを導入するようにしたが、これに限定されるものではなく、直接クリーニングガスを反応チャンバー 1 2 内に導入するようにすればよく、例えば、チャンバー 1 2 の頂壁 1 2 a から、底壁 1 2 c から導入するようにしても良い。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 4】

【実施例 1】

窒素を含んだフッ素化合物 (F N O) を用いたクリーニング

図 1 に示したように、反応チャンバー 1 2 の下部電極 1 8 のステージ上に、シリコンウェハを載置して、成膜用ガス供給源 2 8 から成膜用ガスとして、モノシラン (S i H₄)、N₂ O を 7 0 : 2 0 0 0 の割合で供給した。反応チャンバー 1 2 内を 2 0 0 P a の減圧状態に維持して、高周波印加装置 2 5 から上部電極 2 0 に 1 3 . 5 6 H z の高周波電界を発生させて高周波プラズマを形成して、シリコンウェハの基材 A の表面に S i O₂ 薄膜を形成した。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 6】

そして、この生成された N O、N O₂ などと F₂ を、フッ素ガス濃縮・分離精製装置 4 4

として分留装置を用い、液体窒素でトラップすることによって F_2 を濃縮・分離した。
この分離した F_2 をクリーニングガスとして、クリーニングガス供給経路30を介して、反応チャンバー12内に導入した。反応チャンバー12内を250Paの減圧状態に維持した。この状態で、高周波印加装置25から上部電極20に13.56MHzの高周波電界を発生させて高周波プラズマを形成して、発生したイオンやラジカルが、反応チャンバー12の内壁、電極などの表面に付着、堆積した SiO_2 などの副生成物と反応して、 SiF_4 として副生成物をガス化した。そして、このようにガス化された副生物は、排気経路16を介して排出した。このようなクリーニング処理を60秒間行った。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

その後、クリーニングガス発生装置40において、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料として、 ClF_3 を用い、エネルギー印加装置42として、加熱装置を用い、 ClF_3 を大気圧、450℃の温度で、電気炉加熱により熱分解反応させて、 ClF と F_2 とを生成させた。

そして、この生成された ClF と F_2 を、フッ素ガス濃縮・分離精製装置44として分留装置を用い、冷媒として液体窒素を用いて、 ClF と F_2 とに分離した。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

その後、クリーニングガス発生装置40において、フッ素化合物からなるクリーニングガス原料として、 COF_2 を用いて、 $COF_2/O_2 = 9$ のモル比で、エネルギー印加装置42に供給した。エネルギー印加装置42として、プラズマ発生装置を用い、13.56MHz、200Paで分解して、 CO 、 CO_2 、 F_2 などを生成させた。

そして、この生成されたガスを、常圧に加圧後、フッ素ガス濃縮・分離精製装置44として液体トラップ装置を用い、冷媒として液体窒素を用いて、残存 COF_2 、 CO_2 などを分離することによって濃縮された O_2 を含む F_2 ガスを得た。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

【発明の効果】

本発明によれば、フッ素化合物にエネルギーを付与して反応させるだけで、フッ素ガス成分とフッ素ガス成分以外の成分が生成され、これを分離して、フッ素ガス成分を分離精製するだけでフッ素ガスを簡単に得ることができる。

従って、CVD装置によって基材の成膜処理を行なった後に、このように得られたフッ素ガスを、プラズマ化して、反応チャンバー内に付着した副生成物を除去するために用いることによって、極めて優れたエッチング速度が得られ、良好なクリーニング均一性が確保できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 別 府 達 郎
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 坂 井 克 夫
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 大 倉 誠 司
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 坂 村 正 二
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 安 部 薫
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 村 田 等
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 和 仁 悦 夫
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 亀 田 賢 治
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 三 井 有 規
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 大 平 豊
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 米 村 泰 輔
東京都港区西新橋2丁目11番地6号 ニュー西新橋ビル9階 財団法人地球環境産業技術研究機構 半導体CVD洗浄プロジェクト室内
- (72)発明者 関 屋 章
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4K030 CA04 CA12 DA06

5F004 AA15 BA04 BB13 BD04 DA00 DA02 DA17 DA23 DB03 DB07
5F045 AA03 AA06 AA08 AA18 AB32 AB33 AC01 AC09 AC11 AC12
AC15 AC16 BB15 EB06 EG08 EH18

CLAIMS

1. A CVD apparatus having a cleaning mechanism for
supplying a reactive gas into a reaction chamber and
5 forming a deposited film on a surface of a base material
provided in the reaction chamber, comprising a fluorine
gas generating device including:

an energy applying device configured to apply an
energy to a fluorine compound to react the fluorine
10 compound, thereby generating a fluorine gas component and
a component other than the fluorine gas component; and

a fluorine gas concentration/separation refining
device configured to separate the fluorine gas component
and the component other than the fluorine gas component
15 which are generated by the energy applying device,
thereby separating and refining the fluorine gas
component,

wherein after a film forming process for the base
material is carried out by the CVD apparatus, a fluorine
20 gas, which is separated and refined by the fluorine gas
generating device, is then converted to a plasma to
remove a by-product adhered into the reaction chamber.

2. The CVD apparatus having a cleaning mechanism

according to claim 1, wherein the energy applying device
is constituted to heat the fluorine compound, thereby
reacting the fluorine compound to generate the fluorine
gas component and the component other than the fluorine
5 gas component.

3. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
according to claim 1, wherein the energy applying device
is constituted to apply a plasma to the fluorine compound,
10 thereby reacting the fluorine compound to generate the
fluorine gas component and the component other than the
fluorine gas component.

4. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
15 according to claim 1, wherein the energy applying device
is constituted to react the fluorine compound by a
catalyst, thereby generating the fluorine gas component
and the component other than the fluorine gas component.

20 5. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
according to any of claims 1 to 4, wherein the fluorine
gas concentration/separation refining device is
constituted to separate the fluorine gas component from
the component other than the fluorine gas component by

utilizing a difference in a boiling point which is made by cooling.

6. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
5 according to any of claims 1 to 5, wherein the fluorine compound contains nitrogen.

7. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
according to any of claims 1 to 5, wherein the fluorine
10 compound contains chlorine.

8. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
according to any of claims 1 to 5, wherein the fluorine
compound contains iodine.

15

9. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
according to any of claims 1 to 5, wherein the fluorine
compound contains sulfur.

20 10. The CVD apparatus having a cleaning mechanism
according to any of claims 1 to 5, wherein the fluorine
compound contains carbon.

11. A method of cleaning a CVD apparatus for supplying a

reactive gas into a reaction chamber and forming a deposited film on a surface of a base material provided in the reaction chamber, comprising:

applying an energy to a fluorine compound to react
5 the fluorine compound, thereby generating a fluorine gas component and a component other than the fluorine gas component; and

separating the fluorine gas component and the component other than the fluorine gas component which are
10 generated, thereby separating and refining the fluorine gas component,

wherein after a film forming process for the base material is carried out by the CVD apparatus, a separated and refined fluorine gas is then converted to a plasma to
15 remove a by-product adhered into the reaction chamber.

12. The method of cleaning a CVD apparatus according to claim 11, wherein the fluorine compound is heated and is thus reacted, thereby generating the fluorine gas
20 component and the component other than the fluorine gas component.

13. The method of cleaning a CVD apparatus according to claim 11, wherein a plasma is applied to the fluorine

compound, thereby reacting the fluorine compound to generate the fluorine gas component and the component other than the fluorine gas component.

5 14. The method of cleaning a CVD apparatus according to claim 11, wherein the fluorine compound is reacted by a catalyst, thereby generating the fluorine gas component and the component other than the fluorine gas component.

10 15. The method of cleaning a CVD apparatus according to any of claims 11 to 14, wherein the fluorine gas component is separated from the component other than the fluorine gas component by utilizing a difference in a boiling point which is made by cooling.

15

16. The method of cleaning a CVD apparatus according to any of claims 11 to 15, wherein the fluorine compound contains nitrogen.

20 17. The method of cleaning a CVD apparatus according to any of claims 11 to 15, wherein the fluorine compound contains chlorine.

18. The method of cleaning a CVD apparatus according to

any of claims 11 to 15, wherein the fluorine compound
contains iodine.

19. The method of cleaning a CVD apparatus according to
5 any of claims 11 to 15, wherein the fluorine compound
contains sulfur.

20. The method of cleaning a CVD apparatus according to
any of claims 11 to 15, wherein the fluorine compound
10 contains carbon.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.